

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192411

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl. C08G 64/06
C08G 64/30

(21)Application number : 04-344003

(71)Applicant : NIPPON G I PLAST KK

(22)Date of filing : 24.12.1992

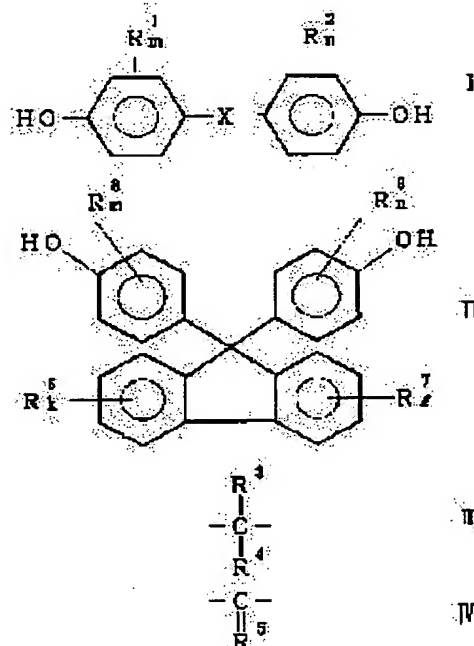
(72)Inventor : SAKASHITA TAKESHI
NAGAI KOJI
SHIMODA TOMOAKI

(54) COPOLYCARBONATE, COPOLYCARBONATE COMPOSITION, AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a copolycarbonate excellent in heat resistance, hue, and clarity by subjecting arom. dihydroxy compds. and a carbonic diester to melt polycondensation in the presence of a catalyst contg. an alkali or alkaline earth metal compd.

CONSTITUTION: A copolycarbonate is produced by subjecting an arom. dihydroxy compd. of formula I (wherein R³ and R⁴ are each H or a monovalent hydrocarbon group; R⁵ is a divalent hydrocarbon group; R¹ and R² are each a 1-20C hydrocarbon group, a halogenated 1-10C hydrocarbon group, or halogen; and m and n are each the number of substituents of 0-4), an arom. dihydroxy compd. of formula II (wherein R⁶ to R⁷ are each an optionally halogenated 1-10C hydrocarbon group or halogen; and k, l, and m are each the number of substituents of 0-4), and a carbonic diester to melt polycondensation in the presence of a catalyst contg. an alkali or alkaline earth metal compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 9 2 4 1 1

(43) 公開日 平成 6 年 (1 9 9 4) 7 月 1 2 日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| C08G 64/06 | NPT | 9362-4J | | |
| 64/30 | NPU | 9362-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 9 (全 1.7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 4 4 0 0 3

(22) 出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 1 2 月 2 4 日

(71) 出願人 3 9 0 0 0 0 1 0 3

日本ジーイープラスチック株式会社
東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 3 5 番 4 号

(72) 発明者 阪 下 健

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
日本ジーイープラスチック株式会社内

(72) 発明者 長 井 孝 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
日本ジーイープラスチック株式会社内

(72) 発明者 下 田 智 明

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
日本ジーイープラスチック株式会社内

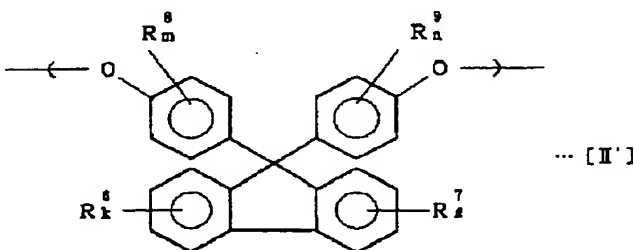
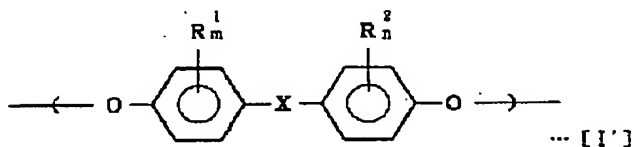
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 コポリカーボネート、コポリカーボネート組成物およびこれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 耐熱性に優れるとともに色相および透明性にも優れたコポリカーボネートおよびコポリカーボネート組成物ならびにこれらの製造方法を提供する。

【構成】 下記式 [I '] [I I '] で表わされる構成単位を含有する。



1

2

【特許請求の範囲】

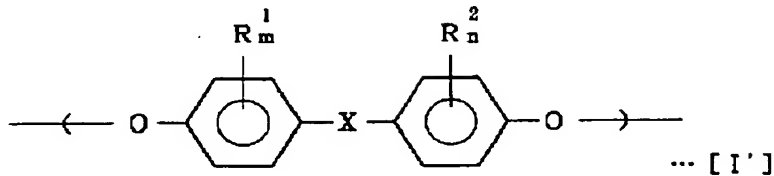
【請求項1】 2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを共重合させて得られるコポリカーボネートであって、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位として、

(i) 下記式【I'】で表わされる構成単位と、

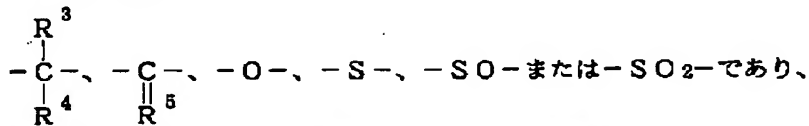
(ii) 下記式【II'】で表わされる構成単位と

を含有していることを特徴とするコポリカーボネート：

【化1】



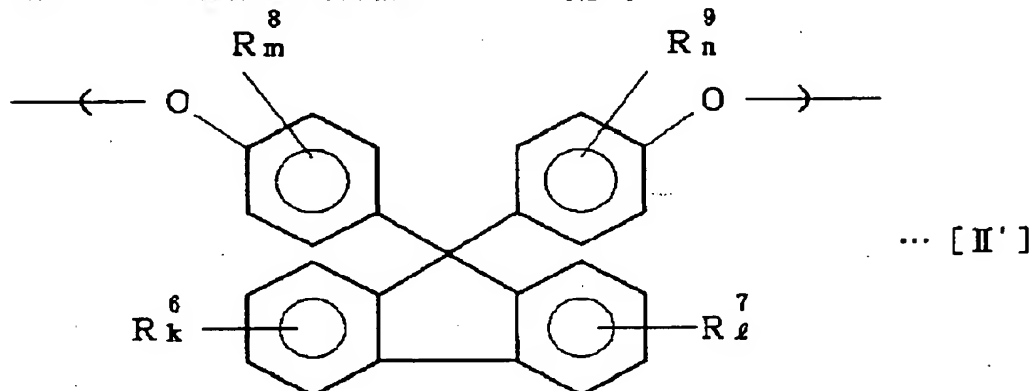
(式中、Xは、



ここでR³ およびR⁴ は水素原子または1価の炭化水素基であり、R⁵ は2価の炭化水素基である。またR¹ およびR² は、炭素数1～10の炭化水素基、あるいは少なくともその1部がハロゲンで置換された炭素数1～1

0の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R¹ およびR² は同一であっても異なってもよい。mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。）、

【化2】



(式中、R⁶、R⁷、R⁸ およびR⁹ は炭素数1～10の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R⁶、R⁷、R⁸ およびR⁹ は同一であっても異なってもよい。k、l、mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。))。

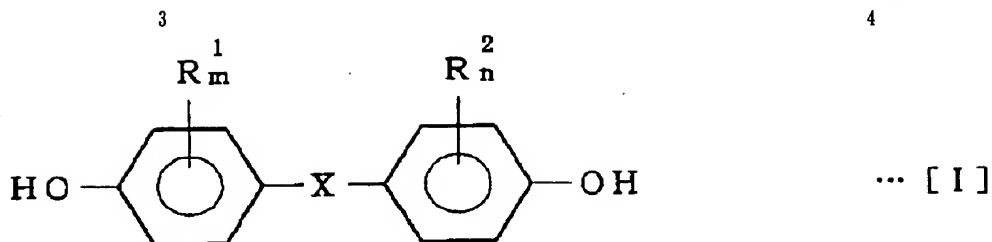
【請求項2】 芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、上記(i)式【I'】で表される構成単位と、(ii)式【II'】で表される構成単位とが、モル比で98/2～20/80〔(i)/(i)〕であることを特徴とする請求項1記載のコポリカー

ボネート。

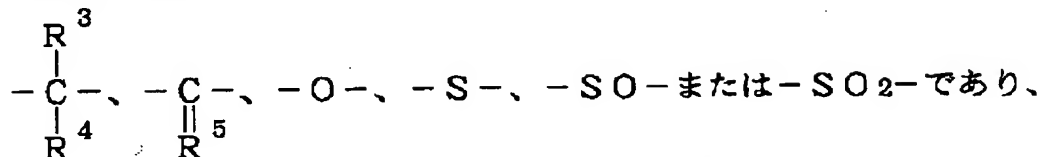
【請求項3】 極限粘度【IV】が0.2～1.2dl/gであることを特徴とする請求項1または2に記載のコポリカーボネート。

【請求項4】 下記一般式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式【II】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させることを特徴とするコポリカーボネートの製造方法：

【化3】



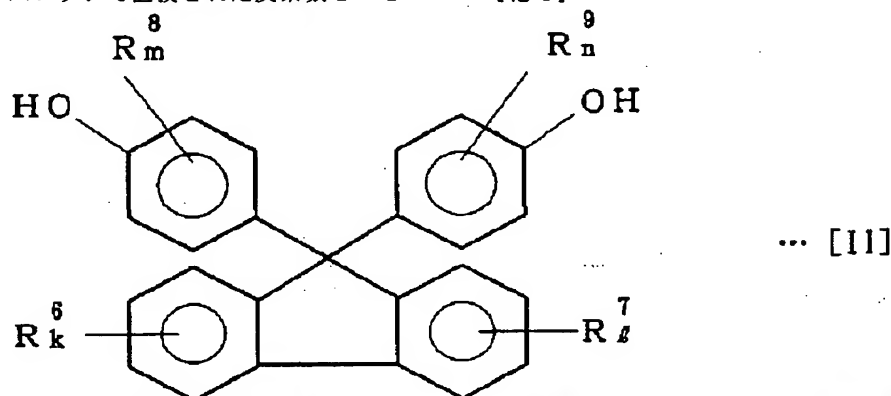
(式中、Xは、



ここでR³ およびR⁴ は水素原子または1価の炭化水素基であり、R⁵ は2価の炭化水素基である。またR¹ およびR² は、炭素数1～10の炭化水素基、あるいは少なくともその1部がハロゲンで置換された炭素数1～1

0の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R¹ およびR² は同一であっても異なってもよい。mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。)

【化4】



(式中、R⁶、R⁷、R⁸ およびR⁹ は炭素数1～10の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R⁶、R⁷、R⁸ およびR⁹ は同一であっても異なってもよい。k、l、mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。)

【請求項5】触媒として、

上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物との合計1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの(b) 含窒素塩基性化合物とを用いることを特徴とする請求項4に記載のコポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】触媒として、

上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物との合計1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの(b) 含窒素塩基性化合物と、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとを用いることを特徴とする請求項

4に記載のコポリカーボネートの製造方法。

30 【請求項7】 [A] 請求項1に記載のコポリカーボネートと、

【B】酸性化合物とからなり、

該 [B] 酸性化合物が、[A] コポリカーボネート中に含まれる(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の合計1モルに対して0.1～50モルの量で存在していることを特徴とするコポリカーボネート組成物。

【請求項8】 [A] 請求項1に記載のコポリカーボネートと、

40 【B】酸性化合物とからなり、

【C】エポキシ化合物とからなり、

該 [B] 酸性化合物が、[A] コポリカーボネート中に含まれる(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物の合計1モルに対して0.1～50モルの量で存在し、

該 [C] エポキシ化合物が、[A] コポリカーボネート100重量部に対して0.001～0.1重量部の量で存在することを特徴とするコポリカーボネート組成物。

50 【請求項9】前記 [B] 酸性化合物が、[A] コポリカーボネート中に含まれる(a) アルカリ金属化合物および

／またはアルカリ土類金属化合物の合計 1 モルに対して、0. 1～7 モルの量で存在していることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のコポリカーボネート組成物。

【請求項 1 0】前記 [B] 酸性化合物が、ブレンステッド酸、ルイス酸またはイオウ原子を含む酸のエステルであることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載のコポリカーボネート組成物。

【請求項 1 1】イオウ原子を含む酸のエステルは、その酸残基の pK_a が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のコポリカーボネート組成物。

【請求項 1 2】上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、上記一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させ、

得られた反応生成物である [A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物を添加することを特徴とするコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 3】上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、上記一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させ、
得られた反応生成物である [A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物と [C] エポキシ化合物を添加することを特徴とするコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 4】上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、上記一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させ、
得られた反応生成物である [A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物を添加した後、減圧処理を施すことを特徴とするコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 5】上記一般式 [I] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、上記一般式 [II] で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させ、
得られた反応生成物である [A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物と [C] エポキシ化合物を添加した後、減圧処理を施すことを特徴とするコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 6】前記 [B] 酸性化合物が、ブレンステッド酸、ルイス酸または酸残基が pK_a で 3 以下のイオウ原子を含む酸のエステルであることを特徴とする請求項 1 2～1 5 のいずれかに記載のコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 7】前記 [B] 酸性化合物として、

前記 (a) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物の合計 1 モルに対して、

0. 1～3 0 モルの量のルイス酸を用いるか、あるいは 0. 1～7 モルの量のブレンステッド酸またはイオウ原子を含む酸のエステルを用いることを特徴とする請求項 1 2～1 6 のいずれかに記載のコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 8】前記 [B] 酸性化合物は、2 5℃の水溶液中における pK_a が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 2～1 6 のいずれかに記載のコポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項 1 9】前記 [B] 酸性化合物が、イオウ原子またはリン原子を含むことを特徴とする請求項 1 2～1 6 のいずれかに記載のコポリカーボネート組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術分野】本発明は、耐熱性に優れるとともに色相および透明性になども優れたコポリカーボネート、コポリカーボネート組成物ならびにこれらの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。

【0 0 0 3】このようなポリカーボネートは、通常ビスフェノール A (芳香族ジヒドロキシ化合物) とホスゲンとを直接反応させる方法 (界面法)、あるいはビスフェノール A などの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応 (重縮合反応) させるエステル交換法などにより製造されている。

【0 0 0 4】エステル交換法によってポリカーボネートを製造すると、原料としてホスゲンを用いる必要がなく、しかも界面法と比較して安価にポリカーボネートを製造することができる。

【0 0 0 5】ところで上記のように通常芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール A を用いて製造される従来のポリカーボネートは、ガラス転移温度 (T_g) が 1 5 0℃程度である。このようなポリカーボネートは、たとえば自動車用ヘッドランプなどのように高温に晒される光学材料用途に用いるには耐熱性が不充分であり、用途によってはより一層優れた耐熱性が望まれている。またポリカーボネートは、製造時あるいは熔融成形時に着色したりすることがある。

【0 0 0 6】このため高温条件下においても利用できるような優れた耐熱性を有するとともに色相および透明性にも優れたポリカーボネートならびにこのようなポリカーボネートを得ることができるようなポリカーボネート

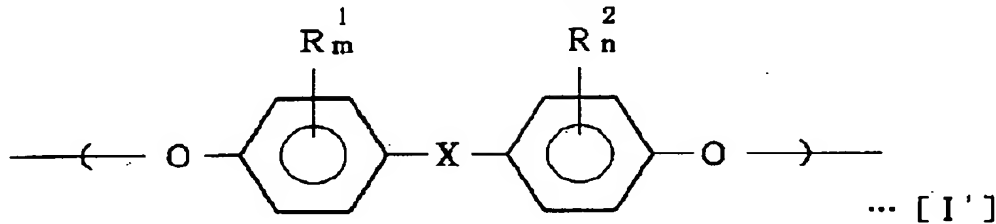
7

の製造方法の出現が望まれている。

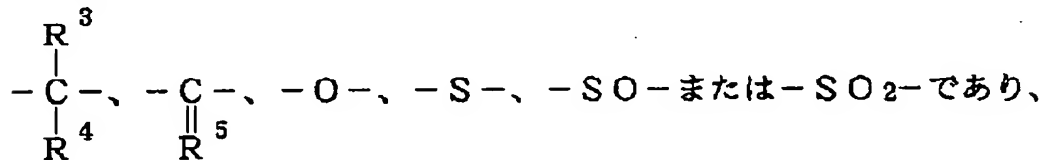
【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、耐熱性に優れるとともに色相および透明性にも優れたコポリカーボネートおよびコポリカーボネート組成物ならびにこれらの製造方法を提供することを目的としている。

【0008】



(式中、Xは、



【0010】ここでR¹ およびR² は水素原子または1価の炭化水素基であり、R³ は2価の炭化水素基である。またR⁴ およびR⁵ は、炭素数1～10の炭化水素基、あるいは少なくともその1部がハロゲンで置換された炭素数1～10の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R¹ およびR² は同一であっても異なってもよい。

【発明の概要】本発明に係るコポリカーボネートは、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを共重合させて得られるコポリカーボネートであって、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位として、(i)下記式【I'】で表わされる構成単位と、(ii)下記式【II'】で表わされる構成単位とを含有している。

【0009】

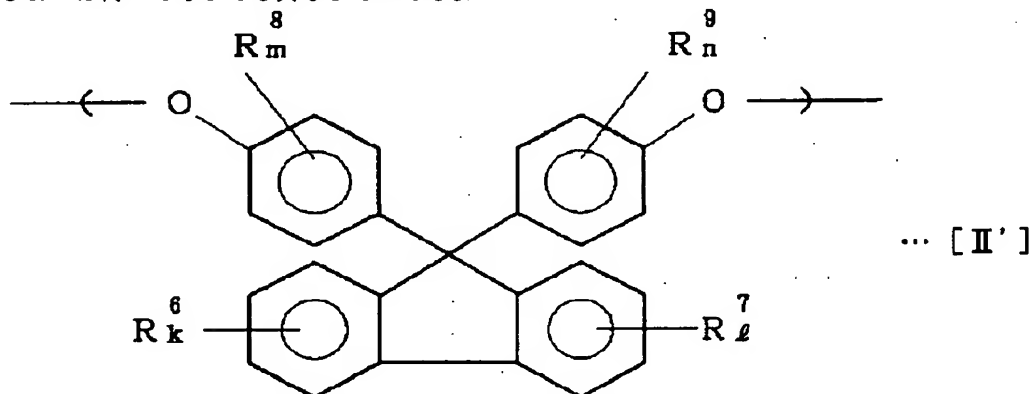
【化5】

い。

【0011】mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。）、

【0012】

【化6】



【0013】(式中、R¹、R²、R³ およびR⁴ は炭素数1～10の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数1～10の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R⁵、R⁶、R⁷ およびR⁸ は同一であっても異なってもよい。

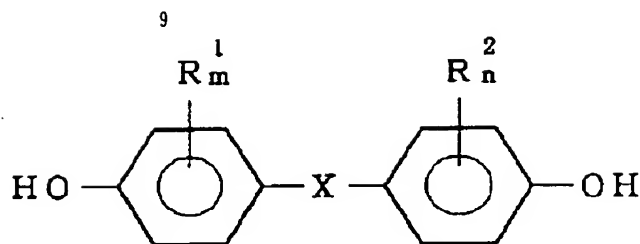
【0014】k、l、mおよびnは、置換基数を表わし0～4の整数である。)。上記のようなコポリカーボネートでは、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とすると、上記(i)式【I'】で表される構成単位と、(ii)式【II'】で表される構成単位とは、モル比で98/2～20/80 ((i)/(ii))

であることが好ましい。

【0015】またこのようなコポリカーボネートは、極限粘度【IV】が0.2～1.2dl/gであることが好ましい。本発明に係るコポリカーボネートの製造方法は、下記一般式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式【II】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させることを特徴としている。

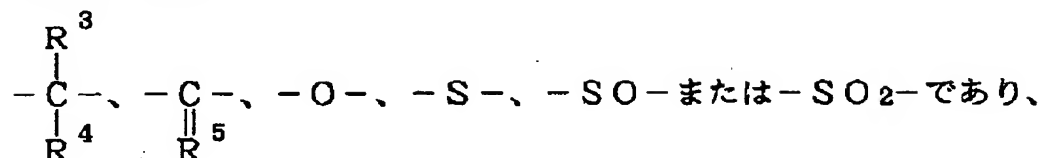
【0016】

【化7】



... [I]

(式中、Xは、



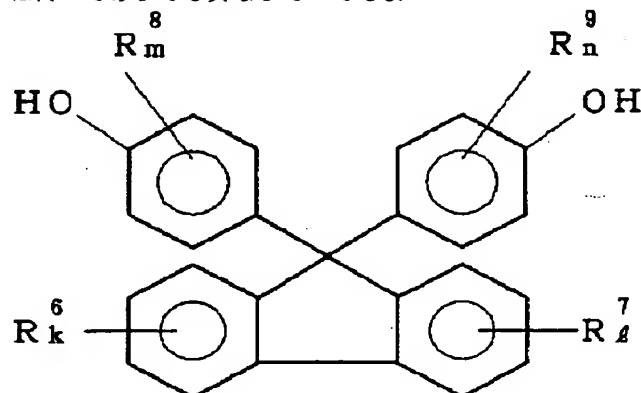
【0017】ここでR¹ およびR² は水素原子または1価の炭化水素基であり、R³ は2価の炭化水素基である。またR¹ およびR² は、炭素数1~10の炭化水素基、あるいは少なくともその1部がハロゲンで置換された炭素数1~10の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R¹ およびR² は同一であっても異なってもよい。

い。

【0018】mおよびnは、置換基数を表わし0~4の整数である。）、

【0019】

【化8】



... [II]

【0020】(式中、R¹、R²、R³ およびR⁴ は炭素数1~10の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数1~10の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R¹、R²、R³ およびR⁴ は同一であっても異なってもよい。

【0021】k、l、mおよびnは、置換基数を表わし0~4の整数である。)。また本発明に係るコポリカーボネート組成物は、上記のような[A]コポリカーボネートと、[B]酸性化合物と、必要に応じて[C]エポキシ化合物とからなる。

【0022】本発明に係るコポリカーボネート組成物の製造方法は、前記のようにして上記一般式[I]で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、上記一般式[II]で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、アルカリ性化合物触媒の存在下で熔融重縮合させ、得られた反応生成物である[A]コポリカーボネートに、[B]酸性化合物および必要に応じて[C]エポキシ化合物を添加することを特徴としている。

【0023】また本発明では、上記のように反応生成物である[A]コポリカーボネートに、[B]酸性化合物

および必要に応じて[C]エポキシ化合物を添加した後、減圧処理を施すことが好ましい。

【0024】上記のような本発明に係るコポリカーボネートは、耐熱性および色相に優れている。また本発明に係るコポリカーボネート組成物は、耐熱性および色相に優れるとともに成形滞留安定性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間熔融状態においた場合の安定性にも優れている。

【0025】さらに本発明に係るコポリカーボネート組成物は、製造時に減圧処理が施されていると、ポリマー中の残留モノマーやオリゴマーが低減されており、成形時の金型汚れを低減することができ、成形安定性などにも優れる。

【0026】

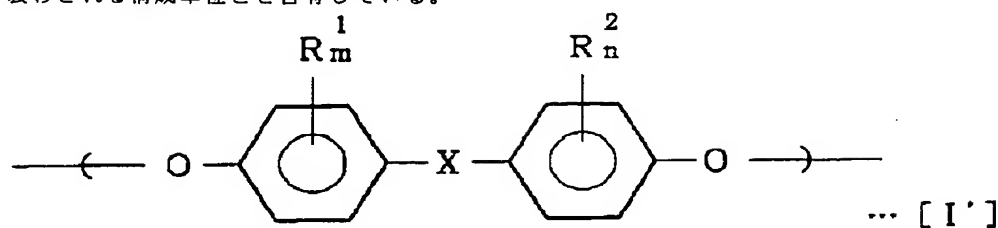
【発明の具体的説明】以下、本発明に係るコポリカーボネート、コポリカーボネート組成物ならびにこれらの製造方法を具体的に説明する。

【0027】本発明に係るコポリカーボネートは、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを共重合させて得られるコポリカーボネートであって、芳

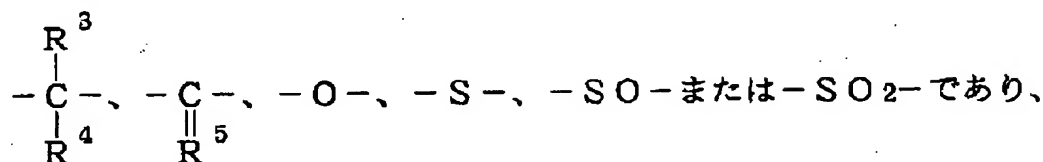
香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位として、(i) 下記式 [I'] で表わされる構成単位と、(ii) 下記式 [II'] で表わされる構成単位とを含有している。

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】



(式中、Xは、



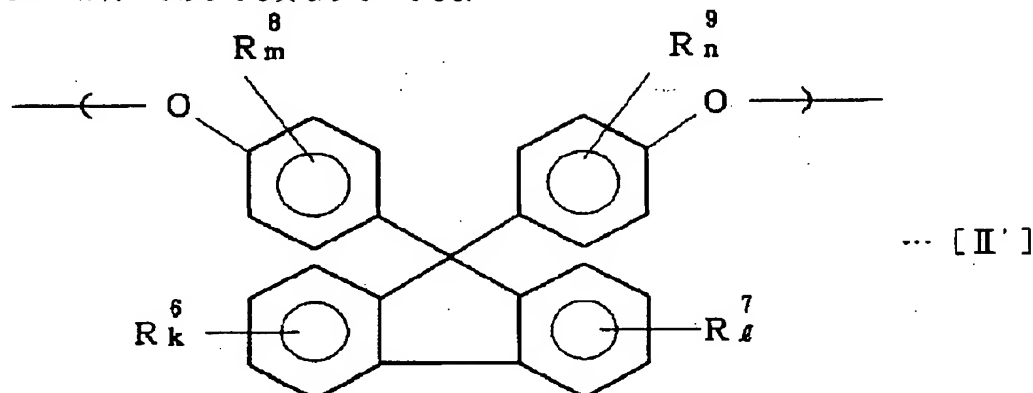
【 0 0 2 9 】 ここで R' および R' は水素原子または 1 価の炭化水素基であり、R' は 2 価の炭化水素基である。また R' および R' は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、あるいは少なくともその 1 部がハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R' および R' は同一であっても異なってもよい。

い。

【 0 0 3 0 】 m および n は、置換基数を表わし 0 ~ 4 の整数である。) 、

【 0 0 3 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 2 】 (式 [II'] 中、R'、R'、R' および R' は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R'、R'、R' および R' は同一であっても異なってもよい。

【 0 0 3 3 】 k、l、m および n は、置換基数を表わし 0 ~ 4 の整数である。) 。このような (i) 一般式 [I'] で表される構成単位は、後述するような芳香族ジヒドロキシ化合物 [I] から誘導されるが、このような芳香族ジヒドロキシ化合物 [I] としては、具体的には下記のような化合物が挙げられる。

【 0 0 3 4 】 ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)

プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) プロパンなどのビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどのビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどの

ジヒドロキシジアリールスルホン類など。

【0035】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。また(ii)一般式【II'】で表される構成単位は、後述するような芳香族ジヒドロキシ化合物【II】から誘導されるが、このような芳香族ジヒドロキシ化合物【II】としては、具体的には下記のような化合物が挙げられる。

【0036】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ3-トリクロロメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)3,6-ジメチルフルオレンなど。

【0037】これらのうちでは、特に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。本発明に係るコポリカーボネートでは、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とすると、上記(i)式【I'】で表される構成単位と、(ii)式【II'】で表される構成単位とは、(i)/(ii)モル比で、98/2~20/80であることが好ましく、95/5~30/70であることがより好ましく、90/10~40/60であることが特に好ましい。

【0038】このような本発明に係るコポリカーボネートでは、上記(ii)構成単位が2モル%以下であると耐熱性が十分に改善されないことがあり、また(ii)構成単位が80モル%を超えると成形性が低下することがある。

【0039】また本発明に係るコポリカーボネートは、炭酸ジエステルから誘導される構成単位を含有しており、このような炭酸ジエステルとしては、具体的には下記のような化合物が挙げられる。

【0040】ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 π -クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなど。

【0041】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。本発明に係るコポリカーボネートは、上記のような構成単位以外に、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルから誘導される構成単位を含有していてもよい。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、下記のような化合物が挙げられる。

【0042】テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルな

ど。

【0043】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。本発明では、上記のようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを、炭酸ジエステルを合計で100モル%とした場合に、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で含有していてもよい。

【0044】本発明に係るコポリカーボネートは、本発明の目的を損なわない範囲で、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物から誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0045】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を1分子中に3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましい。このような多官能化合物としては、具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-4,4'-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシルプロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【0046】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンが好ましい。

【0047】このような構成単位は、コポリカーボネート中の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とすると、通常3モル%以下好ましくは0.1~2モル%さらに好ましくは0.1~1モル%の量で存在していてもよい。

【0048】本発明に係るコポリカーボネートは、ウベローデ粘度計を用いて、20℃、塩化メチレン中(0.5dl/g)で測定される極限粘度【IV】が、好ましくは0.2~1.2dl/g、より好ましくは0.3~0.8dl/gである。

【0049】本発明に係るコポリカーボネートは、ガラス転移温度(Tg)が、通常、150~260℃、好ましくは165~215℃である。また本発明に係るコポリカーボネートは、熱変形温度(HDT)が、通常、135~245℃、好ましくは150~200℃である。

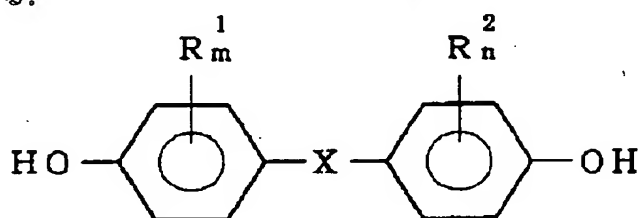
【0050】また本発明に係るコポリカーボネートは、下記のようにして測定される黄色度(YI)が、通常3以下、好ましくは2.5以下であり、着色が少なく色相

に優れている。

【0051】コポリカーボネートの3mm厚のプレスシートを試料として、日本電色工業(株)のColor and Difference Meter ND-1001 DP を用いて透過法で測定した。得られたX値、Y値、Z値を、次式に代入してYI値を算出した。

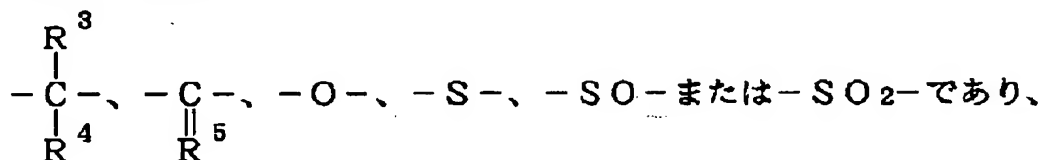
$$【0052】YI = (100/Y) \times (1.277X - 1.060Z)$$

上記のように本発明に係るコポリカーボネートは、ガラス転移温度(Tg)および熱変形温度(HDT)が高く耐熱性に優れており、(ii)式【II'】で表される構成単位を含まないポリカーボネートと比較してより一層耐熱性に優れている。



... [I]

(式中、Xは、

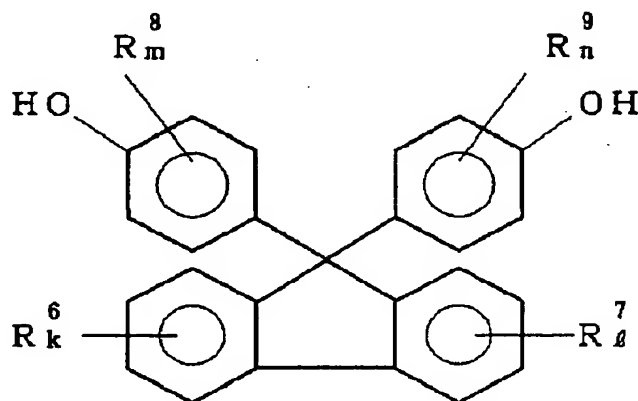


【0056】ここでR' およびR' は水素原子または1価の炭化水素基であり、R' は2価の炭化水素基である。またR' およびR' は、炭素数1~10の炭化水素基、あるいは少なくともその1部がハロゲンで置換された炭素数1~10の炭化水素基、あるいはハロゲンであり、R' およびR' は同一であっても異なってもよい。

【0057】mおよびnは、置換基数を表わし0~4の整数である。このような式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にすでに説明した。

【0058】

【化12】



... [II]

【0059】(上記式【II】において、R'、R'、R' およびR' は炭素数1~10の炭化水素基あるいは少なくともその一部がハロゲンで置換された炭素数1~10の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R'、R'、R' およびR' は同一であっても異なってもよい。

【0060】k、l、mおよびnは、置換基数を表わし0~4の整数である。このような式【II】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にすでに説明した。

【0061】本発明においては、このような式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と【II】で表される

【0053】また本発明に係るコポリカーボネートは、色相に優れているとともに透明性にも優れている。次に、本発明に係るコポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

【0054】本発明では、下記一般式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記一般式【II】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下で熔融重縮合させてコポリカーボネートを製造する。

【0055】

【化11】

【 0 0 6 9 】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリ

【 0 0 7 5 】 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド
(Me, NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド
(Et, NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド
(Bu, NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキ
シド (φ-CH₂, (Me), NOH) などのアルキル、アリール、
アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド
類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル
ベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン
類、R₂NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキ
ル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)
で示される二級アミン類、RNH₂ (式中Rは上記と同

じである)で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4)などの塩基性塩。

【0076】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

【0077】また(c)ホウ酸化合物としては、ホウ酸およびホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、下記一般式で示されるホウ酸エステルが用いられる。

【0078】 $\text{B}(\text{OR})_n(\text{OH})_{3-n}$

式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である。

【0079】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0080】本発明では、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とからなる触媒、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒、さらに、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒が好ましく用いられる。

【0081】このような組み合わせの触媒を調製するに際しては、(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b)含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル以下、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。(b)含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れたコポリカーボネートが得られるので好ましい。

【0082】このように(a)アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量のコポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0083】また(c)ホウ酸またはホウ酸エステルは、

芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0084】(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであると、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れたコポリカーボネートが得られるので好ましい。

【0085】特に(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b)含窒素塩基性化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの三者からなる第3の組合せの触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量のコポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0086】このような触媒を用いた芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0087】具体的には、第一段目の反応を80～250℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320℃の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

【0088】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよくまたバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0089】本発明に係るコポリカーボネート組成物は、上記のような[A]コポリカーボネートと、[B]酸性化合物とからなる。

【0090】また本発明に係るコポリカーボネート組成物は、さらに[C]エポキシ化合物を含有していることが好ましい。[A]コポリカーボネート中には、上述したように製造時に触媒として用いられる(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を含有している。

【0091】本発明で用いられる[B]酸性化合物は、このような[A]コポリカーボネート中の(a)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を中和することができれば、ルイス酸化合物であってもブレンステッド酸化合物あるいはイオウ原子を含む強酸のエステルであってもよい。

【0092】本発明で用いられる[B]酸性化合物は、

10

20

30

40

50

25℃の水溶液中でのpKaが3以下であることが好ましい。pKaがこのような値を示す酸性化合物を用いることにより、触媒として用いられたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中和でき、得られるコポリカーボネートを安定化させることができるという利点がある。

【0093】ルイス酸化合物としては、具体的には、ホウ酸亜鉛、リン酸ホウ素などのホウ素化合物、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OEt)_3$ 、 $B(OPh)_3$ などのホウ酸エステル、ステアリン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物、炭酸ジルコニウム、アルコキシジルコニウム、ヒドロキシカルボン酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物、リン化ガリウム、アンチモン化ガリウムなどのガリウム化合物、酸化ゲルマニウム、有機ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、テトラまたはヘキサオルガノスズ、 $PhOSn(Bu)_2$ 、 $OSn(Bu)_2$ 、 OPh などのスズ化合物、酸化アンチモン、アルキルアンチモンなどのアンチモン化合物、酸化ビスマス、アルキルビスマスなどのビスマス化合物、 $(CH_3COO)_2Zn$ 、ステアリン酸亜鉛などの亜鉛化合物、アルコキシチタン、酸化チタンなどのチタン化合物などが挙げられる。

【0094】なお上記式中、Phはフェニル基、Etはエチル基、Buはブチル基を表わす。ブレンステッド酸化合物としては、具体的には、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン酸、L-アスコルビン酸、アスパラギン酸、安息香酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、グルタミン酸、サリチル酸、ニコチン酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸およびベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸類の化合物などが挙げられる。

【0095】イオウ原子を含む酸のエステルとしては、具体的に、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチルあるいはフェニルエステル、ベンゼンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステルなどの酸残基部分のpKaが3以下の化合物が用いられる。

【0096】このような【B】酸性化合物のうち、イオウ原子、リン原子などを含有する酸性化合物が好ましく、特にイオウ原子を含有する酸性化合物が好ましい。本発明では、エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。その使用量は特に規制されないが、通常は、反応生成物であるコポリカーボネート100重量部に対して、0.0001~0.2重量部、好ましくは0.001~0.1重量部の量で用いられる。

【0097】本発明で用いられる【C】エポキシ化合物としては、具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-1-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2'-ジメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2,2'-ジメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、シクロヘキシル-2'-メチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2'-イソプロピル-3,4'-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、オクタデシル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3'-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-1-ブチル-4,5'-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2'-シクロヘキサジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-1-ブチル-4,5'-エポキシ-シス-1,2'-シクロヘキサジカルボキシレートなどが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上組み合わせ用いられる。

【0098】本発明に係るコポリカーボネート組成物は、上記のような【B】酸性化合物を、【A】コポリカーボネート中に残存する(a)アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物などのアルカリ性化合物を中和するかあるいはこれらによる影響を弱めることができる量で含有している。

【0099】本発明に係るコポリカーボネート組成物は、【B】酸性化合物を、このような【A】コポリカー

ポネート中の(a) アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物の合計 1 モルに対して 0. 0 1 ~ 5 0 0 モル、好ましくは 0. 1 ~ 1 0 0 モル、さらに好ましくは 0. 1 ~ 5 0 モル、特に好ましくは 0. 5 ~ 3 0 モルの量で含有している。

【0100】特に[B] 酸性化合物がルイス酸または 3 より大きい pK_a を有するブレンステッド酸である場合には、0. 0 1 ~ 5 0 0 モル好ましくは 0. 1 ~ 5 0 モルさらに好ましくは 0. 1 ~ 3 0 モルの量で用いられ、また[B] 酸性化合物が 3 以下の pK_a を有するブレンステッド酸あるいはイオウ原子を含む酸のエステルである場合には、0. 0 1 ~ 5 0 0 モル好ましくは 0. 1 ~ 1 5 モルさらに好ましくは 0. 1 ~ 7 モルの量で用いられる。

【0101】また本発明に係るコポリカーボネート組成物は、[C] エポキシ化合物を、[A] コポリカーボネート 1 0 0 重量部に対して、0. 0 0 0 1 ~ 0. 2 重量部、好ましくは 0. 0 0 1 ~ 0. 1 重量部の量で含有していることが望ましい。

【0102】特に本発明に係る[C] エポキシ化合物を含有するコポリカーボネート組成物は、上記のような

[B] 酸性化合物が過剰に残存していても、[C] エポキシ化合物がこれと反応することにより中性化されており、耐熱性に優れるとともに色相、透明性、耐水性および耐侯性などに優れている。

【0103】このようなコポリカーボネート組成物は、耐熱性、色相、透明性、耐水性および耐侯性に優れているだけでなく、使用時においても長時間に亘って色相安定性に優れたコポリカーボネートの成形品を提供するので、シートやレンズ、コンパクトディスクなどの光学用途や自動車などの屋外で用いられる用途および各種機器のハウジングなどのあらゆる用途に好適に使用できる。

【0104】このような本発明に係るコポリカーボネート組成物は、上述したように芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを共重合させ、得られた反応生成物である[A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物および必要に応じて[C] エポキシ化合物を添加することにより製造される。

【0105】本発明に係るコポリカーボネート組成物の製造方法では、反応生成物として得られた[A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物と必要に応じて

[C] エポキシ化合物とを加える方法に特に限定はなく、たとえば溶融状態にある[A] コポリカーボネートに[B] 酸性化合物および必要に応じて[C] エポキシ化合物を加え混練してもよく、[A] コポリカーボネートの溶液に[B] 酸性化合物と必要に応じて[C] エポキシ化合物とを加え攪拌してもよい。

【0106】[B] 酸性化合物および[C] エポキシ化合物を加える方法としては、さらに具体的には、重縮合

反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である[A] コポリカーボネートに、直接[B] 酸性化合物と必要に応じて[C] エポキシ化合物を別々にあるいは同時に加え混練する方法、得られた[A] コポリカーボネートをペレット化し、このペレットを[B] 酸性化合物と必要に応じて[C] エポキシ化合物とともに一軸または二軸押出機などに供給して溶融混練する方法、得られた[A] コポリカーボネートを適当な溶媒たとえば塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフランなどに溶解させて溶液を調製し、この溶液に[B] 酸性化合物と必要に応じて[C] エポキシ化合物を別々にまたは同時に加え攪拌する方法などを挙げることができる。

【0107】また[A] コポリカーボネートに[B] 酸性化合物と[C] エポキシ化合物とを添加する順序は、[B] 酸性化合物が先であっても、[C] エポキシ化合物が先であってもよい。

【0108】さらに本発明に係るコポリカーボネート組成物の製造方法においては、上記のように重縮合反応によって得られた[A] コポリカーボネートに、[B] 酸性化合物と必要に応じて[C] エポキシ化合物とを添加した後に、減圧処理を施すことが好ましい。

【0109】このような減圧処理をするに際しては、処理装置は特に限定されないが、たとえば、減圧装置付反応器が用いられてもよく、減圧装置付押出機が用いられてもよい。

【0110】反応器が用いられる際は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器いずれでもよく、好ましくは横型槽型反応器が好ましく用いられる。減圧処理を上記のような反応器において行なう際は、圧力 0. 0 5 ~ 7 5 0 mm Hg 好ましくは 0. 0 5 ~ 5 mm Hg の条件下で行なわれる。

【0111】このような減圧処理は、押出機を用いて行なう場合には、1 0 秒 ~ 1 5 分間程度、また反応器を用いる場合には、5 分 ~ 3 時間程度の時間で行なうことが好ましい。また減圧処理は、2 4 0 ~ 3 5 0 °C 程度の温度で行なうことが好ましい。

【0112】また減圧処理が押出機においてなされる際は、ベント付の一軸押出機、二軸押出機いずれが用いられてもよく、押出機で減圧処理をしながらペレタイズすることもできる。

【0113】減圧処理が押出機においてなされる際は、減圧処理は、圧力 1 ~ 7 5 0 mm Hg 好ましくは 5 ~ 7 0 0 mm Hg の条件下で行なわれる。このようにして反応生成物であるコポリカーボネートに、酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を添加した後に、減圧処理を施すと、残留モノマーやオリゴマーを低減させたポリカーボネートを得ることができる。

【0114】なお本発明に係るコポリカーボネート組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、耐熱安定剤、

紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを含んでいてもよい。

【0115】このような耐熱安定剤としては、具体的には、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、有機ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ系安定剤などが挙げられる。

【0116】フェノール系安定剤としては、たとえば、 η -オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*i*-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*i*-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*i*-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*i*-ブチルフェノールなどが挙げられる。

【0117】チオエーテル系安定剤としては、たとえば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

【0118】リン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,4-ジ-*i*-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*i*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレ

ジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0119】またヒンダードアミン系安定剤としては、たとえば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3,5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3,5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,2,3-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-(3,5-ジ-*i*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2- η -ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

【0120】これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。これらの耐熱安定剤は、固体状態で添加してもよく、液体状態で添加してもよい。耐熱安定剤は、[A]コポリカーボネート100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部の量で用いられることが望ましい。

【0121】紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤でよく特に限定されないが、たとえば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0122】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、*p*-*i*-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、具体的に、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4- η -オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0123】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、具体的に、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*i*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*i*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-

クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチル-フェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-1-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル) -5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス [4- (1,1,3,3-テトラメチルブチル) -6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] などが挙げられる。

【0124】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0125】これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。紫外線吸収剤は、[A] コポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いられる。

【0126】離型剤としては、一般的な離型剤でよく、特に限定されない。たとえば、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などの炭化水素系離型剤、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などの脂肪酸系離型剤、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などの脂肪酸アミド系離型剤、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などのアルコール系離型剤、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などの脂肪酸エステル系離型剤、シリコンオイル類などのシリコン系離型剤などが挙げられる。

【0127】これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。離型剤は、[A] コポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いられる。

【0128】着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよく、また無機系であってもよく、有機系であってもよい。また、これらを組み合わせて用いてもよい。無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、紺青などのフェロシアン化物、ジंकクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素、

ブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。

【0129】有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタルイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

【0130】これらの着色剤は、[A] コポリカーボネート100重量部に対して、通常 1×10^{-4} ~5重量部、好ましくは 1×10^{-3} ~3重量部、さらに好ましくは 1×10^{-5} ~1重量部の量で用いられる。

【0131】本発明では、上記のような他の添加剤特に耐熱安定剤は、[A] コポリカーボネートに[B] 酸性化合物および[C] エポキシ化合物を添加する方法と同様に、[A] コポリカーボネートが最終重合器から冷却されてペレタイズされる間の熔融状態にある間に添加することが好ましく、このようにすると製造時に受ける熱履歴回数の少ないコポリカーボネート組成物が得られる。また押出成形やペレタイズなど再び加熱処理をする際には、コポリカーボネート組成物は耐熱安定剤を含有しているので、熱分解を抑制することができる。

【0132】

【発明の効果】本発明に係るコポリカーボネートは、耐熱性に優れるとともに色相および透明性にも優れる。

【0133】本発明に係るコポリカーボネートの製造方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを減圧下に加熱しながら熔融状態でエステル交換反応させて、上記のようなコポリカーボネートを製造しており、界面法と比較して安価に製造することができしかも原料としてホスゲンなど環境汚染を招くような物質を用いる必要がない。

【0134】また本発明に係るコポリカーボネート組成物は、耐熱性に優れるとともに透明性および色相に優れており、特に使用時に長期に亘って色相安定性に優れた成形体を形成する。

【0135】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0136】以下の実施例において得られたコポリカーボネートおよびその成形体について、以下のようにして物性を測定した。

【0137】極限粘度[IV]；塩化メチレン中(0.5g/dl)、20℃でウベローデ粘度計を用いて測定した。

黄色度[YI]；3mm厚のプレスシートについて、日本電色工業(株)のColor and Defference Meter ND-1001

10

20

30

40

50

DP を用い透過法で測定した X 値、Y 値、Z 値を、次式に代入して算出した。

$$【0138】YI = (100/Y) \times (1.277X - 1.060Z)$$

光線透過率；3mm厚のプレスシートについて、日本電色工業（株）の NDH-200 を用いて測定した。

【0139】ヘイズ；3mm厚のプレスシートについて、日本電色工業（株）の NDH-200 を用いて測定した。

ガラス転移温度（Tg）；パーキンエルマー社製 MODEL DSC-2 示差走査熱量計を用いて、10℃/min の昇温速度で樹脂の示差熱分析を行って求めた。

【0140】熱変形温度（HDT）；0.5×0.5×5（インチ）の射出試験片について、264 psi の荷重をかけて測定した。

【0141】

【実施例 1】ニッケル（Ni）製攪拌翼を取り付けた 500ml のガラスリアクター中に、ビスフェノール A（BPA）102.6g（0.45 モル）と、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（式 [II] で表される化合物）52.5g（0.15 モル）と、ジフェニルカーボネート 144g（0.67 モル）とホウ酸 0.93mg を入れ、N₂ 雰囲気下、180℃で加熱し、30 分間攪拌した。

【0142】その後、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドの 15% 水溶液 136.5mg（2.5×10⁻⁴ モル／芳香族ジヒドロキシ化合物 [I] と [II] の合計 1 モル）と水酸化ナトリウム 0.024mg（0.01×10⁻⁴ モル／芳香族ジヒドロキシ化合物 [I] と [II] の合計 1 モル）を加えて、さらに N₂ 雰囲気下、180℃で 30 分間加熱し、エステル交換反応を行なっ

た。

【0143】その後、210℃に昇温し、徐々に 200mmHg まで減圧し 1 時間、さらに 240℃まで昇温し、200mmHg で 20 分間、徐々に 150mmHg まで減圧して 20 分間、さらに 100mmHg まで減圧し 20 分間、15mmHg まで減圧し 15 分間反応させた後、270℃に昇温し、最終的に 0.5mmHg まで減圧して 1.5 時間反応させ、極限粘度 [IV] が 0.50dl/g のコポリカーボネートを得た。

【0144】得られたコポリカーボネートは、ガラス転

移温度（Tg）が 182℃であり、黄色度（YI）が 1.9 であった。このコポリカーボネートについて測定した物性を表 1 に示す。

【0145】

【実施例 2】実施例 1 において、ビスフェノール A（BPA）を 57g（0.30 モル）用い、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを 87.5g（0.30 モル）用いて、最終反応温度を 300℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてコポリカーボネートを得た。

【0146】得られたコポリカーボネートは、極限粘度 [IV] が 0.52dl/g であり、ガラス転移温度（Tg）が 219℃であり、黄色度（YI）が 1.9 であった。このコポリカーボネートについて測定した物性を表 1 に示す。

【0147】

【実施例 3】実施例 1 において、ビスフェノール A（BPA）を 34.2g（0.15 モル）を用い、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを 157.5g（0.45 モル）用いて、最終反応温度を 320℃とした以外は、実施例 1 と同様にしてコポリカーボネートを得た。

【0148】得られたコポリカーボネートは、極限粘度 [IV] が 0.45dl/g であり、ガラス転移温度（Tg）が 248℃であり、黄色度（YI）が 2.0 であった。このコポリカーボネートについて測定した物性を表 1 に示す。

【0149】

【比較例 1】実施例 1 において、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール A（BPA）137g（0.6 モル）のみを用い、式 [II] の化合物を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネートを得た。

【0150】得られたポリカーボネートは、極限粘度 [IV] が 0.55dl/g であり、ガラス転移温度（Tg）が 149℃であり、黄色度（YI）が 1.9 であった。このポリカーボネートについて測定した物性を表 1 に示す。

【0151】

【表 1】

表 1

| | B P A / [II] モル比 | 極限粘度 I V (dl/g) | 光線透過率 (%) | ヘイズ (%) | 黄色度 Y I | ガラス転移温度 T g (°C) | 熱変形温度 H D T (°C) |
|-------|-----------------------|-----------------------|--------------|------------|------------|------------------------|------------------------|
| 実施例 1 | 0.45/0.15 (75/25) | 0.50 | 90 | 0.8 | 1.9 | 182 | 164 |
| 実施例 2 | 0.30/0.30 (50/50) | 0.52 | 90 | 0.9 | 1.9 | 219 | 203 |
| 実施例 3 | 0.15/0.45 (25/75) | 0.45 | 90 | 0.9 | 2.0 | 248 | 229 |
| 比較例 1 | 0.60/0 (100/0) | 0.55 | 90 | 0.9 | 1.9 | 149 | 134 |